

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-75060

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月10日

G 03 F 7/004  
B 32 B 7/02  
31/26  
G 03 F 7/00

5 1 2  
1 0 3  
5 0 2

7124-2H  
6639-4F  
7141-4F  
7124-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 感光性エラストマー組成物構成体の製造法

⑯ 特 願 平2-187266

⑰ 出 願 平2(1990)7月17日

⑱ 発 明 者 中 村 庄 平 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 高 橋 勝 弘 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

明 細 書

1. 発明の名称

感光性エラストマー組成物構成体の製造法

2. 特許請求の範囲

接着材層を有する支持体フィルム、感光性エラストマー組成物層、アゾ金属錯塩系染料を含有する溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層、カバーシートを順次積層してなる構成体を製造するにあたって、カバーシート側より150～170℃の熱源で加温する事を特徴とする感光性エラストマー組成物構成体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、レリーフ表面積が非画像部とは異なる色に着色されることで版面のコントラストが良好なフレキシ印刷版を得る為の感光性エラストマー組成物構成体の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、フレキシ印刷用のゴム版は金属版を蝕食して原版を製造し、これからプラスチックなどの

母型版を製造し、更にこの母型版にゴムを流し込んで加圧する事により作られてきた。しかし、この場合多くの工程を要する為経費や時間がかかりすぎる上に、得られたゴム版自体精度が低いため使用に際しては裏削りを必要とするなどの欠点を有していた。

この欠点を解決するために、近年になって感光性エラストマー組成物を用いて直接的にフレキシ印刷版を製造する方法が提案されるようになった。この方法によれば、裏削りは不要となり、さらに従来のゴム版に比べて細かい図柄のものまで印刷できるようになった。

このような感光性エラストマー組成物から製造される印刷版は多色印刷に多く用いられるが、レリーフが透明である為、各色毎の版を印刷機のシリンドラーに装着する際レリーフ表面が見にくく位置合わせがしにくいという欠点を有していた。

このような欠点をカバーする方法としては、感光性エラストマー組成物そのものを着色しておくことも一方法として考えられるが、レリーフ部と

非画像部の厚み差により濃淡はつくものの、同系統の色であるため版装着時の位置合わせの作業性を改善する効果は小さい。印刷機シリンダーへの版装着時の位置合わせの作業性を大幅に改善する為にはレリーフ表面と非画像部の色を変える事が必要である。

このような物を得る方法としては、例えば特開昭58-125042号公報には、カバーフィルム／かとう性重合体フィルム／コントラスト色の非移行性染料を含有する感光性弾性体状組成物よりなる多層カバーエレメントと支持体の間に感光性樹脂組成物塊を送り込みカレンダー処理して構成体とする事で、レリーフ表面部が基部層と異なる色に着色された印刷版を得る事ができると記されている。

また、特開昭62-229127号公報には光退色性染料と高分子バインダーとからなる着色層を感光層の上に設けた構成体について記されている。ここで着色層を設ける目的は露光により画像部に相当する部分を退色させ、現像前に非画像部をカッチングするのを容易にする為であるが、染料の選

択によっては現像、乾燥後再発色し、原画に忠実な画像を感光層に形成しようと説明されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、特開昭58-12504号公報の方法によって得られた印刷版においては、しばしば現像時に非移行性染料含有感光性弾性体状組成物層硬化物が基部層から剥離を起こし、レリーフ表面に凹凸を生じるという欠点が見られる。

また、特開昭62-229127号公報の方法においては未露光版の製造後実際に使用されるまでの間に染料が感光性組成物の中に移行浸透していく現象が起こり、結果的に得られる版は全体が同一の染料で着色された事になり、満足のいく版面のコントラストは得られない。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、このような問題点を有さない、レリーフ表面が基部層とは異なる色で着色された版を得る方法を見出すべく検討を重ねた結果、接着材層を有する支持体フィルム、感光性エラストマー組成物層、アゾ金属錯塩系染料を含有する溶

剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層、カバーシートを順次積層してなる構成体を製造するにあたって、カバーシート側より150～170℃の熱源で加熱する事で、未露光版の貯蔵中に感光性組成物層の中に移行浸透する事なく、レリーフ表面のみを基部層とは異なる色に着色できる事を見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、接着材層を有する支持体フィルム、感光性エラストマー組成物層、アゾ金属錯塩系染料を含有する溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層、カバーシートを順次積層してなる構成体を製造するにあたって、カバーシート側より150～170℃の熱源で加熱する事を特徴とする感光性エラストマー組成物構成体の製造方法である。

本発明において溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層に含有される染料は、アゾ金属錯塩タイプのものである。この染料は未露光版の貯蔵中に感光性エラストマー組成物層中に移行浸透する事はないが、構成体の製造過程でカバーシート側から150～170℃の熱源で加熱する事でレリーフ

表面部のみ着色する事ができる。

このようなアゾ金属錯塩系染料の例としては保土ヶ谷化学製、商品名：Alzen SpilonのViolet-BH, Black-MH, Red-BEH-S等や、日本化薬製、商品名：KayasetのBlue-K-PL, Black-K-R等を挙げることができる。

本発明で用いられるアゾ金属錯塩系染料の分子量は、600～2000である事が好ましく、組み合わせて用いる感光性エラストマー組成物の組成によっても異なるが1,000～1,500がより好ましい。

本発明で使用される溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマーは、透明で粘着性を有さず露光後現像液によって洗い落とす事ができる物で、例えば、可溶性ポリアミド、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースエステル類を挙げることができる。

本発明で使用されるアゾ金属錯塩系染料は、溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー中に0.01～10重量%の範囲で含有される。この含有量は、該ポリマー層の厚みや染料の種類に応じて、十分なレリ

ーフ表面の着色が得られかつ感光性エラストマー組成物の感度がさほど低下しない範囲で選ばれる。含有量が少な過ぎると十分なレリーフ表面の着色性が得られないし、多過ぎると感度低下が大きくなり長大な露光時間が必要となるので好ましくない。このような観点で好ましい含有量は0.1～6重量%である。

本発明で使用される感光性エラストマー組成物としては、フレキシ印刷版用として公知の物、例えば特開昭47-37521号公報、特開昭51-106501号公報、特開昭52-64301号公報、特開昭53-127004号公報、特開昭54-110287号公報、特開昭58-48744号公報、特開昭58-62640号公報等に記載されている物などを例としてあげる事ができる。

これらの中では特開昭47-37521号公報や特開昭53-127004号公報に記載されているような熱可塑性ブロック共重合体をバインダーとして用いる物が未硬化状態での耐コールドフロー性、硬化状態でのゴム弾性において最も優れており、また本発明の方法を適用する上でも好ましい。

組成物温度が150～170℃にあってもカバーシート側からの加熱がなければレリーフ表面の着色はほとんどされない。150℃より加熱温度が低いとレリーフ表面の着色性が不十分となり、170℃よりも高い温度での加熱の場合支持体フィルムの変形を生じたり、感光性エラストマー組成物の流動が大きくなりすぎて得られるシートの厚み精度が出にくくなり好ましくない。

このような熱源としてはプレス、カレンダーロール等を用いるのが便利であるが他の熱源であっても構わない。

また、カバーシート側からの加熱は、染料の種類及び溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマーの種類、厚みに応じてレリーフ表面部の着色が十分に行われるだけ行う。あまり長く加熱しすぎると感光性エラストマー組成物の組成によっては変質を起こす事があるので注意を要する。生産性の観点からも通常10分以内で行われる。

アゾ金属錯塩系染料含有溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層を有するカバーシートは、該ポリマ

本発明で使用される支持体は、接材層のコートされたフレキシ印刷版用として公知の物をそのまま用いる事ができる。

本発明の成体は、感光性エラストマー組成物を、接着材層を有する支持体フィルムとアゾ金属錯塩系染料含有溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層をポリエステルフィルム等のカバーシート上にコーティングした物の間に、接着材層及びポリマー層が感光性エラストマー組成物層と接するように配置して積層し、プレスあるいはカレンダー処理等により成型する事で得る事ができる。また、感光性エラストマー組成物層をTダイ押し出しにより熔融状態で接着材層を有する支持体上、あるいはポリマー層を有するカバーシート上に積層し、ついで残りのシートを張り合わせてカレンダー処理しても良い。更に本発明の効果すなわちレリーフ表面部の十分な着色性を得る為に上記構成体を得る為のプロセス中であるいはそのあとでカバーシート側から150～170℃の熱源で加熱する事が必要である。熔融状態の感光性エラストマー

ーと染料を溶剤に溶解させてドープとし、ポリエステル等のフィルム上にグラビアコート、リバースコート等の通常の方法でコーティングする事で得られる。

該ポリマー層の厚さは1～10μmが好ましく、薄過ぎても厚過ぎても得られる版の解像性に悪影響を及ぼす。この観点から3～7μmがより好ましい範囲である。

本発明の感光性エラストマー組成物構成体を用いての印刷版の製造は、公知の方法、すなわち、露光、現像、乾燥、必要に応じて後処理及び後露光のプロセスにより行う事ができる。

#### 〔実施例〕

次に、実施例により本発明を詳細に説明する。  
実施例1

アゾ金属錯塩系染料（保土ヶ谷化学製、商品名：Aizen Spilon Violet S-11q）0.6重量%、セルロースアセテートブチレート（コダック社製、商品名：CAB-531-0.1）10重量%のトルエン／エタノール（80／20重量比）溶液を調合し、バ

ーコート方式で100 $\mu$ 厚ポリエステルフィルム上に乾燥厚みが6 $\mu$ となるようにコーティングした。

ポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンブロック共重合体（スチレン含量：40%、G条件でのMI：12）3kg、ポリブタジエン（数平均分子量：2000）1kg、ジオクチルフマレート500g、ポリプロピレングリコールジアクリレート200g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン90g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール9gをニーダーで混練して感光性エラストマー組成物を得た。

ウレタン系接着材層を有する100 $\mu$ 厚ポリエステルフィルムと、上記アゾ金属錯塩系染料含有セルロースアセテートブチレート層を有するポリエステルフィルムとの間に感光性エラストマー組成物の湿練物を、接着材層及びセルロース誘導体層に接するようにしてサンドイッチし、3mm厚のスペーサーを用いてプレス機で160℃での予熱4分、100kg/cm<sup>2</sup>の加圧4分の成型を行った。

Violet 5-IIqの代りにアントラキノン系油溶染料（日本化薬製、商品名：Kayaset Blue A-2R）を用いて感光性エラストマー組成物シートを得た。40℃で1ヶ月保管後、実施例1と同様な操作で印刷版を得たところ、非画像部も青く着色されていた。レリーフ部の方が色は濃いものの同一色の為版のコントラストは低く、印刷機シリンダーへの装着を行う際の位置合わせはしにくかった。

#### 実施例3

実施例1におけるプレス成型温度を第1表に示すプレス温度に代える以外は、実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートを得た。実施例1と同様の操作で印刷版を得、レリーフ表面部の着色程度を調べた。その結果を第1表に示す。

（以下余白）

得られたシートの支持体でない側のポリエステルフィルムを剥ぎ取り、AFP-1500露光機（旭化成製）上で剥き出しとなったセルロース誘導体層にネガフィルムを密着させ画像露光を行った。次いで、パークレン/ブタノール（3/1：容量比）の現像液で現像を行い、60℃で1hr乾燥したのち画像露光に用いたのと同じ光源で後露光を行い、更に版表面のベトツキを除去する為に乾固灯照射を行いフレキソ印刷版を得た。

得られた印刷版ではレリーフ表面部のみ青紫色に着色されている為、レリーフと非画像部のコントラストが高く、印刷機シリンダーへの装着を行ったところ容易に位置合わせをする事ができた。

#### 実施例2

実施例1で得られた感光性エラストマー組成物シートを40℃で1ヶ月保管したのち、実施例1と同様な操作で印刷版を得たところ、レリーフ表面のみが着色された版を得る事ができた。

#### 比較例1

実施例1において染料として、Spilon Aizen

第 1 表

プレス温度 (℃)	プレス時間 (分)	得られた版の 着色程度
130	10	着色なし
140	10	ほとんど着色なし
150	10	レリーフ部のみ着色
160	4	レリーフ部のみ着色
170	4	レリーフ部のみ着色

#### 実施例4

実施例1における染料に代えて、第2表に示す染料を用いる以外は、実施例1と同様にして感光性エラストマー組成物シートを作成し、実施例1と同様な操作で印刷版を得た。その結果を第2表に示す。

（以下余白）

第 2 表

溶剤可溶性 ポリマー層	染料種類、濃度 [wt%]	得られた版の 着色程度
CAB-551-0.1	Kayaset Red K-BL 3	レリーフ表面部 のみ十分に着色
CAB-551-0.1	Spilon Black NPH 3	レリーフ表面部 のみ十分に着色
CAB-381-0.1	Spilon Violet RH 3	レリーフ表面部 のみ十分に着色
マクロメルト 6900	Spilon Black RLH 6	レリーフ表面部 のみ十分に着色
CAP-504-0.2	Spilon Black NH 6	レリーフ表面部 のみ十分に着色

- ① CAB-551-0.1、CAB-381-0.1 はコダック社製、商品名：セルロースアセテートブチレート  
 ② CAP-504-0.2 はコダック社製、商品名：セルロースアセテートプロピオネート  
 ③ マクロメルト6900はヘンケル社製、商品名：可溶性ポリアミド  
 ④ Kayaset = 日本化薬製、アゾ金属錯塩系染料の商品名

一方、170℃の加熱処理を行わなかった以外は、前記と同じ押し出しシートについて同様にして印刷版を製版したがレリーフ表面の着色は全く見られなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様の断面図である。

図中、1はカバーシート、2はアゾ金属錯塩系染料を含有する溶剤可溶性ないし膨潤性ポリマー層、3は感光性エラストマー組成物層、4は接着材層、5は支持体フィルムを示す。

特許出願人 旭化成工業株式会社  
 代理人 渡辺 一 雄

⑤ Spilon = 保土ヶ谷化学製、アゾ金属錯塩系染料の商品名

⑥ 溶剤可溶性ポリマー層厚み = 5  $\mu$

#### 実施例5及び比較例2

実施例1と同じ感光性エラストマー組成物をニードー混練により作成した。この組成物を二軸押し出し機を用いてTダイより押し出し、実施例1で用いたのと同じ染料含有セルロース誘導体層を有するポリエステルフィルムと接着材層を有するポリエステルフィルムの間に積層し、120℃に温調されたカレンダーの間で処理する事により厚み3mmの感光性エラストマー組成物シートを得た。このシートを170℃のホットプレート上にセルロース誘導体層を有するポリエステルフィルム側が接するようにして5分間加熱した。

得られたシートから実施例1と同様な操作で印刷版を製版した。得られた版はレリーフ表面部のみ着色されており十分な版コントラストを有する物であった。

第 1 図

